

AP20 Rec'd PCT/PTO 26 MAY 2006

Verfahren zum Herstellen einer korrosionsbeständigen und oxidationsbeständigen

Beschichtung sowie Bauteil mit einer solchen Beschichtung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer korrosionsbeständigen und oxidationsbeständigen Beschichtung. Des weiteren betrifft die Erfindung ein Bauteil mit einer solchen Beschichtung.

Beim Betrieb von Bauteilen, insbesondere Bauteilen von Gasturbinen, bei hohen Temperaturen sind deren freie Oberflächen stark korrodierenden und oxidierenden Bedingungen ausgesetzt. Beim Einsatz in Gasturbinen können derartige Bauteile zum Beispiel aus einer Superlegierung auf Nickelbasis oder Kobaltbasis bestehen. Zum Schutz vor Korrosion, Oxidation oder auch Erosion werden die Bauteile mit Beschichtungen versehen, die aus Metallpulvern hergestellt werden.

Aus der DE 198 07 636 C1 ist ein Verfahren zum Herstellen einer korrosionsbeständigen und oxidationsbeständigen Schlickerschicht bekannt. Bei dem dort beschriebenen Verfahren wird ein Schlickerwerkstoff durch Mischen von einer Bindemittel-Lösung mit einem Aluminium oder Chrom enthaltenden Ausgangspulver und einem wenigstens ein Element aus Aluminium, Platin, Palladium oder Silizium enthaltenden Zugabepulver hergestellt, wobei das Zugabepulver bei einem ausschließlich Aluminium enthaltenden Ausgangspulver kein Aluminium umfasst. Nach dem dort beschriebenen Verfahren wird anschließend der so hergestellte Schlickerwerkstoff auf ein Bauteil aufgetragen und anschließend ausgehärtet. Eine sich an das Aushärten anschließende Wärmebehandlung dient dem Eindiffundieren der Schlickerschicht in das Bauteil.

Bei dem in der DE 198 07 636 C1 beschriebenen Verfahren werden demnach ein Bindemittel, ein Zugabepulver und ein Ausgangspulver gemischt und diese Mischung wird auf das Bauteil aufgetragen. Bei dem Ausgangspulver handelt es sich bei dem dort offenbarten Verfahren zum Beispiel um reines Aluminium, bei dem Zugabepulver zum Beispiel um reines Platin. Bei der Ausbildung der korrosionsbeständigen und oxidationsbeständigen Beschichtung ist dies nicht unproblematisch, da das Platin bei

der Wärmebehandlung zur Oxidation und damit zur Bildung von Platinoxid neigt, was die Ausbildung der Beschichtung beeinträchtigt. Auch das Bindemittel kann eine Bildung von Platinoxid bewirken.

Hiervon ausgehend liegt der vorliegenden Erfindung das Problem zu Grunde, ein neuartiges Verfahren zum Herstellen einer korrosionsbeständigen und oxidationsbeständigen Beschichtung sowie ein Bauteil mit einer solchen Beschichtung zu schaffen.

Dieses Problem wird durch ein Verfahren im Sinne des Patentanspruchs 1 gelöst. Erfindungsgemäß umfasst das Verfahren zumindest die folgenden Schritte:

- a) Bereitstellen eines Bauteils aus einem Bauteilwerkstoff,
- b) Bereitstellen eines Schlickerwerkstoffs, der neben einem Bindemittel mindestens ein Metallpulver enthält, wobei das Metallpulver zu mindestens 25 Gew.-% aus einem Metall der Platin-Gruppe besteht, und
  - b1) aus ummantelten Pulverkernen gebildet wird, wobei die Pulverkern aus mindestens einem Metall der Platin-Gruppe gebildet werden, und wobei die Ummantelungen der Pulverkern aus einem mit dem Bauteilwerkstoff basisgleichen Material gebildet werden, oder
  - b2) aus einer Metallpulverlegierung gebildet wird, die neben dem mindestens einem Metall der Platin-Gruppe mindestens ein mit dem Bauteilwerkstoff basisgleiches Material enthält,
- c) Auftragen des Schlickerwerkstoffs zumindest bereichsweise auf das Bauteil unter Ausbildung einer Schlickerschicht,
- d) Aushärten bzw. Trocknen der Schlickerschicht,
- e) Wärmebehandeln des mit dem Schlickerwerkstoff zumindest bereichsweise beschichteten Bauteils zum Eindiffundieren der Schlickerschicht in das Bauteil.

Nach einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung werden die Pulverkern des Metallpulvers aus Platin und/oder Palladium gebildet, wobei die Ummantelungen der Pulverkern aus dem Bauteilwerkstoff des zu beschichtenden Bauteils gebildet werden. Bei einer zu beschichtenden Turbinenschaufel, die aus einer Nickelbasislegie-

ung besteht, werden die Pulverkerne aus Platin und/oder Palladium mit Nickel oder einer Nickellegierung ummantelt. Die Ummantelung des Metalls der Platin-Gruppe unterdrückt die Oxidbildung desselben und hat damit einen positiven Einfluss auf die Ausbildung der Beschichtung.

Vorzugsweise wird das Metallpulver mit einem Aluminiumpulver und dem Bindemittel zu einem Pt-Al-Schlickerwerkstoff vermischt, der dann im Sinne der obigen Schritte c) bis e) verarbeitet wird.

Das erfindungsgemäße Bauteil ist durch die Merkmale des Patentanspruchs 14 gekennzeichnet.

Bevorzugte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Unteransprüchen und der nachfolgenden Beschreibung.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden, ohne hierauf beschränkt zu sein, an Hand der Zeichnung näher erläutert. In der Zeichnung zeigt:

Fig. 1: eine erfindungsgemäße Schaufel einer Gasturbine mit einer erfindungsgemäß hergestellten Beschichtung.

Nachfolgend wird die hier vorliegende Erfindung unter Bezugnahme unter Bezugnahme auf Fig. 1 in größerem Detail erläutert. Fig. 1 zeigt eine Schaufel 10 einer Gasturbine, die ein Schaufelblatt 11 sowie einen Schaufelfuß 12 umfasst. Im hier vorliegenden Ausführungsbeispiel ist die Schaufel 10 allseitig mit einer Beschichtung 13 versehen, wobei die Beschichtung 13 im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens auf die Schaufel 10 aufgebracht wird. Die Schaufel 11 kann auch abschnittsweise beschichtet sein.

Die Schaufel 10 gemäß Fig. 1 ist vorzugsweise aus einer Nickelbasislegierung hergestellt, die Nickelbasislegierung bildet demnach den Bauteilwerkstoff für das zu beschichtende Bauteil, nämlich für die Schaufel 10. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Erfindung nicht auf die Beschichtung von Bauteilen beschränkt ist,

die aus einer Nickelbasislegierung hergestellt sind. Mit der Erfindung lassen sich auch Bauteile aus einer Kobaltbasislegierung, Eisenlegierung oder auch Titanlegierung beschichten.

Die Schaufel 10 gemäß Fig. 1 wird im Sinne der Erfindung mithilfe eines sogenannten Schlickerverfahrens beschichtet. Hierzu wird ein Schlickerwerkstoff bereitgestellt. Der Schlickerwerkstoff umfasst im Sinne der Erfindung ein Bindemittel bzw. eine Bindemittel-Lösung sowie mindestens ein Metallpulver, wobei das Metallpulver aus zu mindestens 25 Gew.-% aus mindestens einem Metall der Platin-Gruppe besteht. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es sich bei dem Bindemittel um ein organisches Bindemittel bzw. bei der Bindemittel-Lösung um eine Chrom-Phosphat-Lösung handeln kann. Es sind jedoch auch andere Bindemittel verwendbar.

Es liegt nun im Sinne einer ersten Alternative der hier vorliegenden Erfindung, dass ein Metallpulver aus ummantelten Pulverkernen gebildet wird. Die Pulverkern werden aus mindestens einem Metall der Platin-Gruppe gebildet. Die Pulverkern bestehen entweder aus hochreinem Platin, hochreinem Palladium oder aus einem Platin-Palladium-Gemisch. Diese Pulverkern sind des weiteren erfindungsgemäß ummantelt. Das Material der Ummantelung entspricht dabei im Wesentlichen dem Bauteilwerkstoff des zu beschichtenden Bauteils, im gezeigten Ausführungsbeispiel dem Bauteilwerkstoff der zu beschichtenden Schaufel 10. Ist die zu beschichtenden Schaufel 10 aus einer Nickelbasislegierung hergestellt, so sind die Pulverkern des Metallpulvers entweder von Nickel oder einer Nickellegierung ummantelt. Ist hingegen ein Bauteil zu beschichten, das aus einer Kobaltbasislegierung hergestellt ist, so sind die Pulverkern entweder von Kobalt oder einer Kobaltlegierung ummantelt. Bei einem aus einem Eisenwerkstoff hergestellten, zu beschichtenden Bauteil sind die Pulverkern aus Platin und/oder Palladium von Eisen oder einer Eisenlegierung ummantelt.

Es liegt demnach im Sinne der ersten Alternative der hier vorliegenden Erfindung für den Schlickerwerkstoff ein Metallpulver zu verwenden, dessen Pulverkern aus Platin und/oder Palladium gebildet werden, wobei die Pulverkern mit einem Material um-

mantelt sind, dessen Zusammensetzung im Wesentlichen der Zusammensetzung des Bauteilwerkstoffs des zu beschichtenden Bauteils entspricht.

Nach einer zweiten Alternative der hier vorliegenden Erfindung wird das Metallpulver aus einer Metallpulverlegierung gebildet, die neben dem mindestens einem Metall der Platin-Gruppe mindestens ein mit dem Bauteilwerkstoff basisgleiches Material enthält. Der wesentliche Unterschied zur ersten Alternative liegt darin, dass die ummantelten Pulverkerne erst beim späteren Erhitzen legieren, während die Metallpulverlegierung bereits legiert ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des hier vorliegenden, erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Schlickerwerkstoff bereitgestellt, der neben dem Bindemittel einerseits Aluminium und andererseits die oben beschriebenen, ummantelten Pulverkerne, insbesondere nickelummantelte Platinkerne, oder eine entsprechende Metallpulverlegierung umfasst. Auf diese Art und Weise wird ein Aluminium-Platin-Nickel-Schlickerwerkstoff bereitgestellt, der eine besonders bevorzugte Ausbildung einer Aluminium-Platin-Beschichtung auf der Oberfläche des zu beschichtenden Bauteils, im gezeigten Ausführungsbeispiel der zu beschichteten Schaufel 10, ermöglicht.

An dieser Stelle sei der Vollständigkeit halber darauf hingewiesen, dass der Schlickerwerkstoff selbstverständlich neben dem Bindemittel und den ummantelten Pulverkernen oder der entsprechenden Metallpulverlegierung auch ein  $\text{MCrAlY}$ - und/oder  $\text{NiAl}$ - und/oder  $\text{NiCrAl}$ -Metallpulver aufweisen kann. Es liegt demnach im Sinne der hier vorliegenden Erfindung, einen Schlickerwerkstoff bereitzustellen, der zumindest das Bindemittel bzw. die Bindemittellösung und zusätzlich mindestens das Metallpulver aus den ummantelten Pulverkernen oder der entsprechenden Metallpulverlegierung umfasst. Zusätzlich kann Aluminium-Pulver oder ein sonstiges Metallpulver im Schlickerwerkstoff enthalten sein.

Im Sinne der hier vorliegenden Erfindung wird der so bereitgestellte Schlickerwerkstoff auf das zu beschichtende Bauteil, im gezeigten Ausführungsbeispiel auf die

Schaufel 10, aufgetragen. Das Auftragen erfolgt durch Pinseln, Spritzen, Tauchen oder ein anderes geeignetes Verfahren.

Nach dem Auftragen des Schlickerwerkstoffs unter Ausbildung einer Schlickerschicht auf dem Bauteil erfolgt das Aushärten bzw. Trocknen der Schlickerschicht. Das Aushärten der Schlickerschicht wird in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 450 °C, vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 350 °C bis 450 °C, durchgeführt.

Nach dem Aushärten bzw. Trocknen der Schlickerschicht erfolgt eine Wärmebehandlung derselben zum Eindiffundieren der Schlickerschicht in das Bauteil. Die Wärmebehandlung erfolgt vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 750 °C bis 1250 °C für in etwa zwei Stunden. Die Wärmebehandlung kann unter einer Schutzgasatmosphäre, zum Beispiel in Argon, durchgeführt werden. Die Wärmebehandlung kann jedoch alternativ auch im Vakuum oder in einer Normalatmosphäre erfolgen.

Durch die Verwendung eines ummantelten Platin- und/oder Palladiumkerns als Metallpulver wird vermieden, dass das Platin und/oder Palladium bei der Wärmebehandlung oder bedingt durch das Bindemittel oxidiert. Hierdurch ist eine deutlich bessere Beschichtung des Bauteils realisierbar.

Im Sinne der hier vorliegenden Erfindung liegt die Korngröße der ummantelten Pulverkerne oder der entsprechenden Metallpulverlegierung in einem Bereich zwischen 0,01 µm und 5 µm, vorzugsweise in einem Bereich von 0,2 µm bis 0,5 µm. Die Partikelform der ummantelten Pulverkerne ist vorzugsweise kugelig, um eine gleichmäßige Ummantelung derselben zu gewährleisten. Es ist jedoch auch eine scheibenförmige oder plattenförmige Formgebung möglich.

Es liegt weiterhin im Sinne der hier vorliegenden Erfindung, die Dicke der Ummantelung der Pulverkerne so zu bestimmen, dass der prozentuale Anteil des Materials der Pulverkerne in einem Bereich zwischen 25 Gew.-% und 85 Gew.-% und demnach der Anteil des Materials der Ummantelungen zwischen 75 Gew.-% und 15 Gew.-% liegt. Bei dem bevorzugten Ausführungsbeispiel, bei welchem nickelummanteltes Platin als

Metallpulver verwendet wird, ist die Dicke der Nickelummantelung derart gewählt, dass der Nickelanteil zwischen 15 und 35 Gew.-% und der Platinanteil zwischen 85 und 65 Gew.-% liegt. Wie bereits erwähnt kann alternativ ein Metallpulverlegierungspulver mit entsprechender Zusammensetzung verwendet werden, also mit 65 Gew.-% bis 85 Gew.-% Platin und 35 Gew.-% bis 15 Gew.-% Nickel.

Im Anschluss an die Wärmebehandlung des mit dem Schlickerwerkstoff beschichteten Bauteils zum Eindiffundieren der Schlickerschicht in das Bauteil kann noch eine separate Alitierung des Bauteils erfolgen. Hierzu wird eine Aluminiumquelle bereitgestellt und Aluminium wird in das zu beschichtende Bauteil eindiffundiert.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer korrosionsbeständigen und oxidationsbeständigen Beschichtung für ein Bauteil, insbesondere für ein Bauteil einer Gasturbine, mit folgenden Schritten:
  - a) Bereitstellen eines Bauteils aus einem Bauteilwerkstoff,
  - b) Bereitstellen eines Schlickerwerkstoffs, der neben einem Bindemittel mindestens ein Metallpulver enthält, wobei das Metallpulver aus zu mindestens 25 Gew.-% aus mindestens einem Metall der Platin-Gruppe besteht, und
    - b1) aus ummantelten Pulverkernen gebildet wird, wobei die Pulverkern aus mindestens einem Metall der Platin-Gruppe gebildet werden, und wobei die Ummantelungen der Pulverkern aus einem mit dem Bauteilwerkstoff basisgleichen Material gebildet werden, oder
    - b2) aus einer Metallpulverlegierung gebildet wird, die neben dem mindestens einem Metall der Platin-Gruppe mindestens ein mit dem Bauteilwerkstoff basisgleiches Material enthält,
  - c) Auftragen des Schlickerwerkstoffs zumindest bereichsweise auf das Bauteil unter Ausbildung einer Schlickerschicht,
  - d) Aushärten bzw. Trocknen der Schlickerschicht,
  - e) Wärmebehandeln des mit dem Schlickerwerkstoff zumindest bereichsweise beschichteten Bauteils zum Eindiffundieren der Schlickerschicht in das Bauteil.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Pulverkern des Metallpulvers aus Platin (Pt) und/oder Palladium (Pd) gebildet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem als Nickelbasislegierung ausgebildeten Bauteilwerkstoff die Ummantelungen der Pulverkern aus Nickel (Ni) oder einer Nickellegierung gebildet werden.



4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem als Kobaltbasislegierung ausgebildeten Bauteilwerkstoff die Ummantelungen der Pulverkerne aus Kobalt (Co) oder einer Kobaltlegierung gebildet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem als Eisenwerkstoff ausgebildeten Bauteilwerkstoff die Ummantelungen der Pulverkerne aus Eisen (Fe) oder einer Eisenlegierung gebildet werden.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Ummantelungen des als ummantelte Pulverkerne ausgebildeten Metallpulvers derart gewählt wird, dass der Anteil des Materials der Pulverkerne am Metallpulver bei 25 Gew.-% bis 85 Gew.-% und der Anteil des Materials der Ummantelungen bei 75 Gew.-% bis 15 Gew.-% liegt.
7. Verfahren nach Ansprüchen 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallpulver als nickelummanteltes Platin ausgebildet ist, wobei die Dicke der Nickelummantelungen derart gewählt ist, dass der Platinanteil bei 65 Gew.-% bis 85 Gew.-% und der Nickelanteil bei 35 Gew.-% bis 15 Gew.-% liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallpulver aus einer Metallpulverlegierung gebildet wird, die neben Platin mindestens ein mit dem Bauteilwerkstoff basisgleiches Material enthält
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallpulver als Metallpulverlegierung mit 65 Gew.-% bis 85 Gew.-% Platin und 35 Gew.-% bis 15 Gew.-% Nickel ausgebildet ist.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Schlickerwerkstoff neben dem Bindemittel und dem Metallpulver weiterhin Aluminium (Al) und/oder Silizium (Si) enthält.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Schlickerwerkstoff neben dem Bindemittel und dem Metallpulver weiterhin ein MCrAlY-Metallpulver enthält.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallpulver eine Korngrößenverteilung von 0,01  $\mu\text{m}$  bis 5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,2  $\mu\text{m}$  bis 0,5  $\mu\text{m}$ , aufweist.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an Schritt e) ein Alitieren des Bauteils durchgeführt wird.
14. Bauteil, insbesondere Turbinenschaufel einer Gasturbine, mit einer korrosionsbeständigen und oxidationsbeständigen Beschichtung, wobei die Beschichtung durch ein Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 auf das Bauteil aufgebracht ist.

1/1

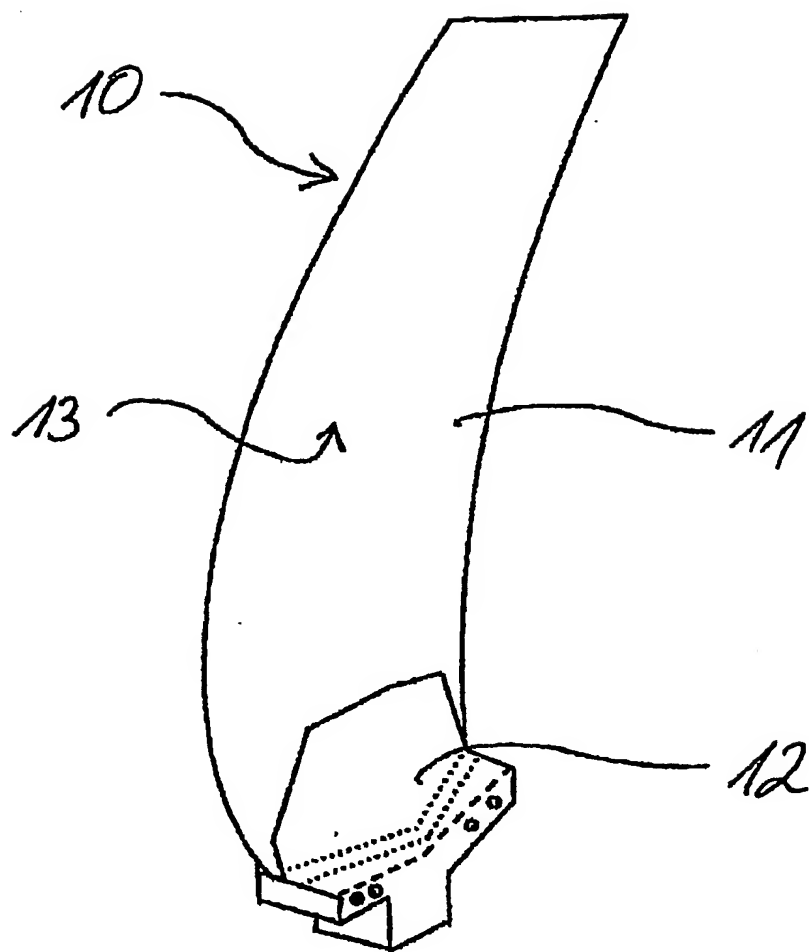


Fig. 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE2004/002438

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C23C10/30 F01D5/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C23C F01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 1 199 377 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 24 April 2002 (2002-04-24) paragraphs '0022! - '0033!	1,8,10, 13,14 1-7,11, 12
Y	US 6 475 297 B1 (RAFFERTY KEVIN ET AL) 5 November 2002 (2002-11-05) column 2, line 13 - column 4, line 25	11,12
Y	DE 16 08 149 A1 (GENERAL ELECTRIC CO) 5 November 1970 (1970-11-05) page 4, line 27 - page 5, line 4; figure 1 pages 12-18	1-7
A	US 2003/059542 A1 (CREECH GEORGE EDWARD ET AL) 27 March 2003 (2003-03-27) paragraphs '0018! - '0028!	1,8-11, 14
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 March 2005

Date of mailing of the international search report

24/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoyer, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE2004/002438

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 99/42633 A (MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION MUENCHEN GMBH; WYDRA, GERHARD; COSACK) 26 August 1999 (1999-08-26) cited in the application claims 1-4,6,11</p> <p>-----</p>	<p>1,8, 10-12,14</p>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/002438

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1199377	A	24-04-2002	US 6533875 B1 BR 0104618 A EP 1199377 A2 JP 2002266064 A PL 350174 A1 SG 106642 A1	18-03-2003 28-05-2002 24-04-2002 18-09-2002 22-04-2002 29-10-2004
US 6475297	B1	05-11-2002	US 5997604 A AU 4723199 A EP 1090161 A1 JP 2002519511 T WO 0000665 A1	07-12-1999 17-01-2000 11-04-2001 02-07-2002 06-01-2000
DE 1608149	A1	05-11-1970	US 3342563 A BE 703584 A FR 1565344 A GB 1138792 A US 3383207 A	19-09-1967 01-02-1968 02-05-1969 01-01-1969 14-05-1968
US 2003059542	A1	27-03-2003	NONE	
WO 9942633	A	26-08-1999	DE 19807636 C1 WO 9942633 A1 DE 59901188 D1 EP 1060282 A1 ES 2175956 T3 JP 2002504628 T US 6440499 B1	18-11-1999 26-08-1999 16-05-2002 20-12-2000 16-11-2002 12-02-2002 27-08-2002